

Голові разової спеціалізованої вченої  
ради Інституту сцинтиляційних  
матеріалів НАН України,  
члену-кореспонденту НАН України,  
доктору фізико-математичних наук,  
професору  
Єфімовій Світлані Леонідівні

## **ВІДГУК**

### **офіційного опонента**

**доктора технічних наук, доцента кафедри технічної електрохімії  
Національного технічного університету «Харківський політехнічний  
інститут» Майзеліс Антоніни Олександрівни**

**на дисертаційну роботу Мартінова Данила Юрійовича**

**«Перспективні наноструктури для електрохемілюмінесцентних сенсорів»,  
подану до захисту у разову спеціалізовану вчену раду Інституту сцинтиляційних  
матеріалів Національної академії наук України  
на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика  
та наноматеріали, галузі знань 10 – Природничі науки**

**Актуальність теми дисертації.** Розвиток сенсорів на основі явища електрогенерованої хемілюмінесценції є одним із перспективних напрямків сучасної аналітичної хімії, що поєднує в собі два самостійні за фізичною природою процеси – електрохімічну реакцію на поверхні електрода та люмінесцентну релаксацію збудженого стану. Таке поєднання визначає високу чутливість і селективність методу, що знаходить застосування в екологічному моніторингу, клінічній та біологічній аналітиці, контролі харчових і фармацевтичних виробництв. Незалежно від того, який люмінофор чи яка модифікація поверхні використовується, в основі роботи будь-якого такого сенсора лежить електрохімічна стадія генерації радикальних інтермедіатів, тому кінетика перенесення заряду, характер масопереносу реагентів та стабільність

межі поділу електрод/розчин за умов багаторазового циклювання значною мірою визначають практичну застосовність системи, що цікавить в поданій роботі спеціаліста-електрохіміка. Дисертаційна робота Мартинова Д.Ю. приваблює системним порівнянням трьох принципово різних способів модифікації поверхні електрода – плівок Ленгмюра–Блоджетт, лазерного наноструктурування (ЛППС) та нанесення перовскітного шару  $\text{CsPbBr}_3$  – у межах єдиної електрохемілюмінесцентної (ЕХЛ) платформи, і для кожного з цих підходів у роботі послідовно простежено, як зміна морфології та хімічної природи поверхні позначається на вольтамперометричній поведінці системи, а не лише на кінцевому оптичному сигналі. Такий системний погляд, що поєднує електрохімію та люмінесцентний аналіз в одному дослідженні, є актуальним з огляду на потребу систематизації накопичених у цій галузі знань і органічно вписується в сучасний розвиток електрохемілюмінесцентної аналітики.

**Загальна характеристика роботи та отриманих у ній результатів.** Дисертація складається з анотації, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (235 найменувань) та трьох додатків, загальний обсяг – 287 сторінок.

Перший розділ – оглядовий: у ньому викладено теоретичні основи ЕХЛ, наведено класифікацію ЕХЛ-систем за типом механізму генерації (анігіляційний, сореагентний) та типом сореагентів (анодні/катодні), охарактеризовано основні класи люмінофорів. З електрохімічної точки зору корисно, що для кожного класу систем окремо простежено роль електрохімічної стадії – генерації радикальних інтермедіатів – у формуванні кінцевого ЕХЛ-відгуку.

Другий розділ присвячено сенсорам на основі плівок Ленгмюра–Блоджетт: досліджено змочуваність поверхні, фотолюмінесцентні властивості, морфологію (АСМ) та електрохімічну поведінку плівок різного типу й товщини методом циклічної вольтамперометрії. Встановлено, що збільшення товщини плівки веде до пасивації поверхні, а оптимальною є двошарова Y-типова конфігурація як компроміс між інтенсивністю сигналу та збереженням електрохімічної активності. Окремо варто відзначити ретельно охарактеризований сореагент – тетрафенілборат натрію (ТФБН), власна електрохімічна хвиля якого на

вольтамперограмі дала змогу оцінити внесок люмінофора та самого сореагенту в загальний сигнал.

Третій розділ присвячено дослідженню впливу ЛППС-модифікації на електрохімічну активність скловуглецевих та сталевих електродів: показано зростання струмів окиснення, зміщення потенціалів ініціації ЕХЛ та, що важливо з електрохімічного погляду, збільшення електрохімічно активної площі поверхні, з якою здобувач пов'язує спостережуване підсилення сигналу. Показово, що для сталевих електродів саме ЛППС-модифікація вперше уможлиблює електрохімічний відгук, практично відсутній на гладкій поверхні.

У четвертому, найбільш об'ємному розділі досліджено електрохімічну поведінку перовськітних плівок  $\text{CsPbBr}_3$  з анодними (тетрафенілборат, трипропіламін) та катодними (персульфат калію) сореагентами. Саме тут, на мою думку, найповніше розкрито електрохімічну складову роботи: детально охарактеризовано форму вольтамперограм, потенціали електрохімічних хвиль і стабільність сигналу за багаторазового циклювання (до 37 сканувань), а підшар з продуктів окиснення сореагенту та механічне структурування плівки запропоновано як способи керування електрохімічною поведінкою поверхні.

Щодо поставленої мети дослідження – розробка та обґрунтування підходів до цілеспрямованої модифікації електродних поверхонь плівками, сформованими методом Ленгмюра–Блоджетт, лазерно-індукованими періодичними структурами та перовськітними плівками для підвищення ефективності ЕХЛ процесів і створення нових сенсорних платформ, – вважаю, що вона досягнута: для кожного з розглянутих типів модифікації електрода в роботі отримано якісні та кількісні дані щодо зміни потенціалів, струмів та стабільності сигналу за багаторазового циклювання, а завдання дисертації виконано в повному обсязі.

**Повнота викладу основних результатів дисертації в опублікованих працях.** Основні результати дисертації опубліковано у 4 статтях (2 – у виданнях, що індексуються в базі Scopus, 2 – у фаховому виданні категорії «Б»), апробовано на 8 конференціях, захищено патентом на корисну модель. Опубліковані праці достатньо повно відображають основні наукові результати, що виносяться на захист.

**Значущість дослідження для науки і практики.** Наукове значення роботи полягає у встановленні закономірностей впливу способу формування та модифікації електродної поверхні на електрохімічну поведінку й ЕХЛ-відгук досліджених систем, а також у розвитку уявлень про роль міжфазних процесів у формуванні ЕХЛ-сигналу. Практичне значення отриманих результатів полягає у розробці технологічних підходів до підвищення чутливості та стабільності ЕХЛ-сенсорів, зокрема запропонованих способів підсилення сигналу перовськітних плівок (нанесення підшару з продуктів окиснення сореагенту, механічне структурування), які можуть бути застосовані як універсальні технологічні прийоми і для інших типів тонкоплівкових електрохімічних сенсорів.

**Дискусійні положення та зауваження до дисертації.** Водночас до роботи є декілька зауважень і побажань електрохімічного характеру.

1. У підрозділі 4.2.2 висновок про комбінований характер контролю електрохімічного процесу зроблено на основі якісного аналізу залежності форми вольтамперограм від швидкості сканування потенціалів. Було б цікаво почути, чи розглядався здобувачем критерій Семерано (нахил логарифмічних залежностей струму піка від швидкості розгортки потенціалу) або метод електрохімічної імпедансної спектроскопії для оцінки характеру контролю?

2. В описі методики доцільно було б більш однозначно охарактеризувати використаний електрод порівняння. Зокрема, для хлоридсрібного електрода не зазначено концентрацію внутрішнього розчину KCl, що ускладнює точне відтворення шкали потенціалів. Разом з тим, за умови використання концентрованої розчину KCl, відмінність потенціалу від електрода з насиченим електролітом, який прийнято мати на увазі за замовченням, є відносно невеликою і не впливає на якісні висновки роботи. Крім того, у підрозділі 2.2.1 як електрод порівняння зазначено скловуглецевий електрод, тоді як у подальшому описі експериментів цього ж розділу вказано хлоридсрібний електрод. Було б коректно уточнити фактично використаний тип електрода порівняння та умови його застосування.

3. У тексті дисертації трапляються окремі термінологічні, редакційні та технічні неузгодженості, які не впливають на зміст і основні висновки роботи. Зокрема, для одних і тих самих речовин або процесів подекуди паралельно

використовуються різні терміни (наприклад, «персульфат калію» та «пероксидисульфат» для  $K_2S_2O_8$ ), зустрічаються окремі друкарські помилки, граматичні неузгодженості, повтори фрагментів тексту та залишки попереднього редагування: «перовсидисульфату», дублювання «встановлення стаціонарного стану системи» (с. 158). Також для полегшення сприйняття матеріалу при обговоренні результатів досліджень бажано частіше зазначати номер відповідного рисунка безпосередньо в тексті, що спростило б співставлення наведених графіків з їх інтерпретацією.

Зазначені зауваження мають технічний характер і не впливають на загальну позитивну оцінку наукового рівня роботи.

**Відсутність порушень академічної доброчесності.** У дисертаційній роботі Мартинова Данила Юрійовича і його наукових публікаціях не виявлено порушень академічної доброчесності, що підтверджено перевіркою на антиплагіат.

**Загальний висновок та оцінка дисертації.** Вважаю, що за актуальністю, новизною, рівнем і достовірністю отриманих наукових результатів дисертація Мартинова Д.Ю. «Перспективні наноструктури для електрохемілюмінесцентних сенсорів» повністю відповідає всім вимогам «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44, а здобувач, Мартинов Данило Юрійович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали галузі знань 10 – Природничі науки.

#### **Офіційний опонент:**

доктор технічних наук, доцент кафедри  
технічної електрохімії Національного  
технічного університету «Харківський  
політехнічний інститут»

24.09.2026

  
(підпис)

Антоніна МАЙЗЕЛІС